

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-39031

(P2001-39031A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/0045		G 1 1 B 7/0045	A 5 D 0 2 9
7/125		7/125	C 5 D 0 9 0
7/24	5 1 1	7/24	5 1 1 5 D 1 1 9
	5 3 5		5 3 5 E
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-218453

(22) 出願日 平成11年8月2日 (1999.8.2)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大野 孝志

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA21 EA23 FA01

FA12 FA14 FA21 FB05 FB09

FB21 FB30

5D029 JA01 LB01 LB02 MA15

5D090 AA01 CC01 DD01 EE02 KK04

5D119 AA23

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録用媒体及び光記録方法

(57) 【要約】

【課題】 記録信号特性に優れた相変化型の光学的情報記録用媒体及びその光記録方法を提供する。

【解決手段】 相変化型記録層を有する、書換え可能な光学的情報記録用媒体であって、該記録層が $(Sb_x Ge_{1-x})_{1-y} In_y$ (ただし $0.65 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.2$) なる合金を主成分とする光学的情報記録用媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相変化型記録層を有する、書換え可能な光学的情報記録用媒体であって、該記録層が $(\text{Sb}_x \text{Ge}_{1-x})_{1-y} \text{In}_y$ (ただし $0.65 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.2$) なる合金を主成分とすることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 $0.7 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ である請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項3】 上記媒体は、基板上に少なくとも誘電体保護層、相変化型記録層、誘電体保護層、反射層を設けたものである請求項1又は2に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の記録媒体にマーク長変調された情報を複数の記録マーク長により記録するにあたり、記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワー P_e の記録光を照射し、一つの記録マークの時間的な長さを nT としたとき (T は基準クロック周期、 n は2以上の整数)、記録マークの時間的な長さ nT を、

【数1】 $\eta_1 T, \alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_i T, \beta_i T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T, \eta_2 T$

(ただし、 m はパルス分割数で $m = n - k$ 、 k は $0 \leq k \leq 2$ なる整数とする。また、 $\sum_i (\alpha_i + \beta_i) + \eta_1 + \eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \geq 0$ なる実数、 η_2 は $\eta_2 \geq 0$ なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2.0$ とする。 α_i ($1 \leq i \leq m$) は $\alpha_i > 0$ なる実数とし、 β_i ($1 \leq i \leq m$) は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 $\alpha_i \leq \beta_i$ ($2 \leq i \leq m-1$) とする。) の順に分割し、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$) の時間内においては記録層を溶融させるにたる $P_w > P_e$ なる記録パワー P_w の記録光を照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$) の時間内においては、 $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ (ただし、 $\beta_m T$ においては、 $0 < P_b \leq P_e$ となりうる) なるバイアスパワー P_b の記録光を照射することを特徴とする光学的情報記録用媒体の光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、書き換え可能なコンパクトディスク (CD) やDVDなど、相変化型記録層を有する光学的情報記録用媒体とその光記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にコンパクトディスク (CD) やDVDは、凹ピットの底部及び鏡面部からの反射光の干渉により生じる反射率変化を利用して2値信号の記録及びトラッキング信号の検出が行われている。近年、CDと互換性のある媒体として、相変化型の書換え可能なコンパクトディスク (CD-RW、CD-Rewritable) が広く使用されつつある。また、DVDについても、相変化型の書換え可能なDVDが各種提案されてい

る。

【0003】 これら相変化型の書換え可能なCD及びDVDは、非晶質と結晶状態の屈折率差によって生じる反射率差および位相差変化を利用して記録情報信号の検出を行う。通常の相変化媒体は、基板上に下部保護層、相変化型記録層、上部保護層、反射層を設けた構造を有し、これら層の多重干渉を利用して反射率差および位相差を制御しCDやDVDと互換性を持たせることができる。CD-RWにおいては、反射率70%以上という高反射率まで含めた互換性は困難であるものの、反射率を15~25%に落とした範囲内では記録信号及び消信号の互換性が確保でき、反射率の低いことをカバーするための増幅系を再生系に付加したCDドライブでは再生が可能である。

【0004】 また、情報量が増大し記録時間の短縮や情報転送の高速化のために、最近ではより高速で記録再生可能な媒体が求められている。例えばCDの標準速度は1.2~1.4 m/sであるが、これを1倍速として4倍速での記録が可能なCD-RWが商品化され、さらに8倍速、10倍速での記録が可能なCD-RWが求められている。一方、書換え可能なDVDとしては、DVD-RAM、DVD+RW、DVD-R/Wなど各種のものが提案あるいは商品化されている。なお、相変化型記録媒体は消去と再記録過程を1つの集束光ビームの強度変調のみによって行うことができるため、CD-RWや書換え可能DVDにおいて記録とは記録と消去を同時に言うオーバーライト記録を言う。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 相変化を利用した情報の記録には、結晶、非晶質、又はそれらの混合状態を用いることができ、複数の結晶相を用いることもできるが、現在実用化されている書換え可能相変化型記録媒体は、未記録・消去状態を結晶状態とし、非晶質のマークを形成して記録するのが一般的である。上述のような書換え型の相変化型記録層の材料としてはいずれもカルコゲン元素、即ちS、Se、Teを含むカルコゲナイド系合金が用いられてきた。例えば、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 疑似二元合金を主成分とする GeSbTe 系、 $\text{InTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 疑似二元合金を主成分とする InSbTe 系、 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ を共晶系を主成分とする AgInSbTe 系合金、 GeSnTe 系などである。すなわち従来カルコゲン元素は相変化記録を行うための必須成分と考えられてきた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意検討の結果、カルコゲン成分を必須としない新たな相変化型記録層材料を見だし、本発明に至った。すなわち本発明の要旨は、相変化型記録層を有する、書換え可能な光学的情報記録用媒体であって、該記録層が $(\text{Sb}_x \text{Ge}_{1-x})_{1-y} \text{In}_y$ (ただし $0.65 \leq x \leq 0.95$ 、 0

$y \leq 0.2$) なる合金を主成分とすることを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。なお、上記合金を主成分とするには、Sb、Ge、Inを合計で80at%以上、好ましくは90at%以上含有し、かつ各金属元素比が上記範囲にあることを意味する。本発明の別の要旨は、上記光学的情報記録用媒体の記録方法であって、相変化型記録層を有する記録媒体にマーク長変調された情報を複数の記録マーク長により記録するにあたり、記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワー P_e の記録光を照射し、一つの記録マークの時間的な長さを nT としたとき(T は基準クロック周期、 n は2以上の整数)、記録マークの時間的長さ nT を、

【0007】

【数2】 $\eta_1 T, \alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_i T, \beta_i T, \dots, \alpha_n T, \beta_n T, \eta_2 T$

【0008】(ただし、 m はパルス分割数で $m=n-k$ 、 k は $0 \leq k \leq 2$ なる整数とする。また、 $\sum_i (\alpha_i + \beta_i) + \eta_1 + \eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \geq 0$ なる実数、 η_2 は $\eta_2 \geq 0$ なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2.0$ とする。 α_i ($1 \leq i \leq m$)は $\alpha_i > 0$ なる実数とし、 β_i ($1 \leq i \leq m$)は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 $\alpha_i \leq \beta_i$ ($2 \leq i \leq m-1$)とする。)の順に分割し、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$)の時間内においては記録層を熔融させるにたる $P_w > P_e$ なる記録パワー P_w の記録光を照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$)の時間内においては、 $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ (ただし、 $\beta_n T$ においては、 $0 < P_b \leq P_e$ となりうる)なるバイアスパワー P_b の記録光を照射することを特徴とする光記録方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】Sbは結晶化速度が遅いため、通常の光ディスクで用いられるような記録条件では非晶質マークを形成することはできない。SbにGeを混合していくと結晶化速度は遅くなり記録可能な結晶化速度を持つように調整することができる。しかし記録された信号のジッタは大きく実用化には問題がある。実際、SbGe系合金の相変化型記録材料としての可能性は、以前にAppl. Phys. Lett. 60, 3123等で論じられたことがあるが、本発明者が光ディスクの一般的な記録条件のもとで記録し評価した結果、SbGe系合金は記録は可能ではあるものの記録信号のジッタ(ゆらぎ)が大きく、実用に耐えるものではなかった。

【0010】さらなる検討の結果、本発明者はGeSb系に適量のInを添加することにより記録信号のジッタが著しく改善されることを見だし、本発明に至った。すなわち記録層を $(Sb_x Ge_{1-x})_{1-y} In_y$ (ただし $0.65 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.2$)なる合金を主成分とするものとする。この組成とすることで、光記録媒体の記録層として使用可能な結晶化速度を有し、記録信号のジッタが低い優れた記録層が得られる。また

SbへのGe、Inの添加は、形成された非晶質マークの経時安定性の向上も期待できる。より好ましくは $0.7 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ の範囲とする。

【0011】 x が0.95を超えてSbが多すぎると結晶化速度が速すぎ、通常の光ディスクで用いられるような記録条件では非晶質マークを形成することはできない。一方 x が0.65未満でSbが少なすぎると結晶化速度が遅くなりすぎ、結晶化消去が困難となるか或いは非常に時間を要するようになってしまう。なお、一般的には結晶化速度が速い場合は高線速用媒体に適し、結晶化速度が遅い場合は低線速用媒体に適しており、9m/s以下の比較的低線速では通常 $0.65 \leq x \leq 0.85$ が好ましく、9m/s以上の高線速では通常 $0.8 \leq x \leq 0.95$ が好ましい。広い線速範囲にわたって良好な記録特性を得たい場合には $0.8 \leq x \leq 0.85$ が特に好ましい。同じ線速度で使用する場合であってもパルスストラテジーや層構成により x の好ましい値はある程度変化する。

【0012】Inは30at.%までの添加であればジッタ改善効果が見られるが、20at.%よりInを多くした場合、InSb系でみられる低反射率結晶相の影響が大きくなり特性を悪化させる可能性がある。従って $0 < y \leq 0.2$ とする。In添加の効果をより確実にするために、好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.2$ とする。GeSb系の記録信号ジッタが大きい理由は必ずしも明らかではないが、本発明者は記録膜中の結晶核生成に関係している可能性があると推測している。相変化光ディスクでは記録時記録膜が熔融した部分すべてが非晶質マークになるわけではなく、マークの周りには熔融後再結晶化する部分がある。この再結晶化部の結晶が成長するときに結晶核がまばらにあると、形成される各非晶質マークは結晶核の有無により形がばらつくと思われる。仮に結晶核が全くなければ結晶成長は熔融部の周りの結晶に接する部分からのみ起こることになり、この場合マーク形状は熱分布に完全に支配されるため形のばらつきは小さいであろう。

【0013】本発明者は、様々な組成の記録層を有する光記録媒体に対して次のような実験を行った。まず、長い非晶質マークを記録したのち、弱いパワーのDCレーザー光を複数回照射しマーク幅方向の中央部分のみを結晶化させたとき、結晶化がマークの前後のみから起こるか全体的に起こるかを、オシロスコープで再生波形を観察することで判断した。この結果、GeSb系では結晶核が存在するがこれにInを添加した系では結晶核は存在せず、In添加系で記録信号ジッタが優れるのではないかと推察された。

【0014】本発明の記録層には記録特性が損なわれない程度の添加元素を加えても良い。添加元素は、Ag、Au、Cu、Pd、Pt、Al、Bi、Sn、Zn、N

i、Zr、Ti、Si、Ga、O、N等であり、添加量は10at. %以下が好ましい。このうちO、Nを添加すると結晶化速度が大きくなり、これらは結晶化速度の制御にも有効である。必要に応じTeやSe、Sなどのカルコゲン元素を添加してもよいが、添加量は10at. %以下に限られる。次に、本発明の光学的情報記録用媒体の好ましい態様について説明する。非晶質マークは記録層を融点より高い温度まで加熱し、急冷することによって形成される。記録層のこのような加熱処理による蒸発、変形を防ぐため、記録層の上下を耐熱性でかつ化学的にも安定な誘電体保護膜で挟むのが好ましい。

【0015】記録過程においては、この保護層は記録層からの熱拡散を促し過冷却状態を実現して非晶質マークの形成にも寄与している。さらに、上記サンドイッチ構造の上部に金属反射層を設けた4層構造とすることで、熱拡散をさらに促し、非晶質マークを安定に形成せしめるのが好ましい。消去（結晶化）は、記録層の結晶化温度よりは高く、融点よりは低い温度まで記録層を加熱して行う。この場合、上記誘電体保護層は記録層を固相結晶化に十分な高温に保つ蓄熱層として働く。なお、本発明光学的情報記録用媒体は、基板、保護層、記録層、保護層、反射層の順に積層して基板を介して記録再生光を照射しても良いし、基板、反射層、保護層、記録層、保護層の順に積層して、基板とは反対の側から記録再生光を照射しても良い。いずれの場合にも最上層にさらに、空気との直接接触を防いだり、異物や記録再生ヘッドとの接触による傷を防ぐため、紫外線や熱硬化型樹脂層を1μmから数百μmの厚さで設ける。あるいは、硬度の高い誘電体保護層を設けたり、その上にさらに樹脂層を設ける場合もある。

【0016】このうち記録層に接する保護層は記録層の両側にあることが望ましいが、場合によっては、どちらか一方を省略することも可能である。また、反射層、保護層自体はそれぞれ複数の金属層、あるいは誘電体層から構成されていても良い。さらにまた、基板側入射の場合の基板/保護層間もしくは基板とは反対側の入射の場合

$$\rho = \sum m_i \rho_i$$

m_i : 各成分iのモル濃度

ρ_i : 単独のバルク密度

誘電体層の厚みが10nm未満であると、基板や記録層の変形防止効果が不十分であり、保護層としての役目をなさない傾向がある。500nmを超えると誘電体自体の内部応力や基板との弾性特性の差が顕著になって、クラックが発生しやすくなる。

【0019】特に、基板と記録層の間に挿入される保護層（下部保護層）は、熱による基板変形を抑制する必要がある。50nm以上が好ましい。50nm未満では、繰り返しオーバーライト中に微視的な基板変形が蓄積され、再生光が散乱されてノイズ上昇が著しくなる。下部保護層は、成膜時間の関係から200nm程度が実質的

合の保護層上に半透明膜である、極めて薄い金属、半導体、吸収を有する誘電体層を設けて、記録層に入射する光エネルギー量を制御することも可能である。いずれの場合も、記録再生光としては半導体レーザーやガスレーザーなどのレーザー光が通常用いられ、その波長は400～800nmが用いられることが多い。特に1Gbit/inch²以上の高い面記録密度を達成するためには、集束光ビーム径を小さくする必要があり、波長400～680nmの青色から赤色のレーザー光を開口数NAが0.5以上の対物レンズを通した集束光ビームとすることが望ましい。

【0017】基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィンなどの樹脂、あるいはガラス、アルミニウム等の金属を用いることができる。基板を介して記録再生光を照射する場合は、基板を照射光に対して透明とする必要がある。記録層の上下に保護層を設ける場合は、保護層厚さは10nmから500nm程度が望ましい。保護層の材料としては、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定されるが、透明性が高く高融点である金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物やCa、Mg、Li等のフッ化物を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。繰り返し記録特性を考慮すると誘電体の混合物がよい。

【0018】より具体的にはZnSやTaS₂、希土類硫化物と、酸化物、窒化物、炭化物、弗化物等の耐熱化合物との混合物が挙げられる。たとえばZnSとSiO₂、ZnSと希土類酸化物、ZnSとZnO、ZnS-SiO₂-TaO_x、ZnS-ZnO-SiO₂、などの混合物が好ましい。繰り返し記録特性を考慮するとこれらの保護層の膜密度はバルク状態の80%以上であることが機械的強度の面から望ましい。混合物誘電体薄膜を用いる場合には、バルク密度として下式の理論密度を用いる。

$$(1)$$

に上限となるが、200nmより厚いと記録層上の溝形状が基板上の溝形状と大きく変わってしまうので好ましくない。すなわち、溝深さが基板表面で意図した形状より浅くなったり、溝幅がやはり基板表面で意図した形状より狭くなってしまうので好ましくない。より好ましくは150nm以下である。

【0020】一方、記録層と反射層の間に挿入される保護層（上部保護層）は、記録層の変形抑制のためには少なくとも10nm以上は必要である。また、50nmより厚いと、上部保護層内部に繰り返しオーバーライト中に微視的な塑性変形が蓄積されやすく、これが、また再生光を散乱させノイズを増加させるので好ましくない。実験によれば上部保護層膜厚は10～50nmの範囲で

は薄い方が繰返しオーバーライト時の劣化が小さくなる。比較的低い線速での記録のときは、繰返しオーバーライト耐久性を重視すれば、上保護層膜厚は30nm未満が望ましい。

【0021】また、高線速で記録する場合には、記録感度が同じだと高レーザーパワーが必要になるため、記録感度を高めるのが好ましくこのため保護層膜厚を比較的厚くするのが有効である。例えば、9m/s以上の線速で記録する場合は、上部保護層膜厚は25~50nm程度が好ましい。また、記録線速度が遅い場合でも使用可能線速範囲を広くしようとする場合、反射層膜厚を厚くすると有効であるが、この場合記録感度が悪くなるため高線速の場合と同様に上部保護層を厚くすることが有効となる場合もある。このとき上部保護層膜厚は25~50nm程度が好ましい。記録層の厚みは10nmから30nmの範囲が好ましい。記録層の厚みが10nmより薄いと結晶と非晶質状態の反射率の間に十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での記録消去が困難となりやすい。一方30nmを越すとやはり光学的なコントラストが得にくくなり、また、クラックが生じやすくなるので好ましくない。

【0022】また、10nm未満では反射率が低くなりすぎ、30nmより厚いと熱容量が大きくなり記録感度が悪くなりやすい。さらにまた、記録層膜厚が30nmより厚いと、相変化に伴う体積変化が著しく、記録層自身や上下の保護層に対して、繰返しオーバーライトによる繰返し体積変化にの影響が著しくなり、微視的かつ不可逆な変形が蓄積されノイズとなりやすい。結果、繰返しオーバーライト耐久性が低下する。書き換え型DVDのような高密度記録用媒体では、ノイズに対する要求はいつそう厳しいために、より好ましくは25nm以下であるのが好ましい。記録層は合金ターゲットを不活性ガス、特にArガス中でDC(直流)またはRF(高周波)スパッタリングにより得るのが一般的である。また、記録層の密度はバルク密度の80%以上、より好ましくは90%以上であることが望ましい。ここでいう、バルク密度とは、もちろん、合金塊を作成して実測することもできるが、上記(1)式において、各成分のモル濃度を、各元素の原子%に、バルク密度を各元素の分子量に置き換えた近似値を用いても良い。

【0023】記録層の密度はスパッタ成膜法においては、成膜時のスパッタガス(Ar等の希ガス)の圧力を低くする、ターゲット正面に近接して基板を配置するなどして、記録層に照射される高エネルギーAr量を多くすることが必要である。高エネルギーArはスパッタのためにターゲットに照射されるArイオンが、一部跳ね返されて基板側に到達するものか、プラズマ中のArイオンが基板全面のシース電圧で加速されて基板に達するものかのいずれかである。このような高エネルギーの希

ガスの照射効果をatomic peening効果という。

【0024】一般的に使用されるArガスでのスパッタではatomic peening効果により、Arがスパッタ膜に混入される。膜中のAr量により、atomic peening効果を見積もることができる。すなわち、Ar量が少なければ、高エネルギーAr照射効果が少ないことを意味し、密度の疎な膜が形成されやすい。一方、Ar量が多ければ高エネルギーArの照射が激しく、密度は高くなるものの、膜中に取り込まれたArが繰返しオーバーライト時にvoidとなって析出し、繰返しの耐久性を劣化させる。記録層膜中の適当なAr量は、0.1原子%以上、1.5原子%未満である。さらに、直流スパッタリングよりも高周波スパッタリングを用いた方が、膜中Ar量が少なくして、高密度膜が得られるので好ましい。

【0025】反射層は反射率の大きい物質が好ましく、本発明では特に熱伝導率が大きく上部誘電体層を介しても、放熱効果が期待できるAu、Ag、Alなどの高反射率の金属またはこれを主成分とする合金が用いられる。反射層自体の熱伝導率制御、耐腐蝕性改善のため、Ta、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr、Mn、Si等を少量、例えば15at%以下添加した合金が好ましい。特に $Al_{1-z}Ta_z$ ($0 < z \leq 0.15$)なる合金は、耐腐蝕性に優れており本光学的情報記録用媒体の信頼性を向上させる上で効果がある。反射層の膜厚としては、透過光がなく完全に入射光を反射させるために50nm以上が望ましい。膜厚500nmより大では、放熱効果に変化はなくいたずらに生産性を悪くし、また、クラックが発生しやすくなるので500nm以下とするのが望ましい。上部保護層の膜厚が40以上50nm以下の場合には特に、反射層を高熱伝導率にするため、含まれる不純物量を2原子%未満とする。

【0026】以上説明した記録層、保護層、反射層はスパッタリング法などによって形成される。記録層用ターゲット、保護層用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からも優れている。次に、本発明の光学的情報記録用媒体の初期化方法について説明する。本発明の光学的情報記録用媒体の記録層は、as-depo状態(成膜直後の状態)は非晶質であるため、初期状態を結晶状態とするためにディスク全面を短時間で結晶化する必要がある。この工程を初期結晶化とよぶ。通常この初期結晶化は数十~百ミクロン程度に絞ったレーザービームを回転するディスクに照射することにより行なう。

【0027】特に、初期化に要する時間を短縮し、確実に1回の光ビームの照射で初期化するためには、熔融初期化が有効である。なお、保護層でのサンドイッチ構造

を有する限りは、熔融したからといって記録媒体がただちに破壊されるものではない。例えば、直径10～数百 μm 程度に集束した光ビーム（ガスもしくは半導体レーザー光）あるいは長軸50～数百 μm 、短軸1～10 μm 程度の楕円状に集束した光ビームを用いて局所的に加熱し、ビーム中心部に限定して熔融させれば、記録媒体は破壊されることはない。加えて、ビーム周辺部の加熱により、熔融部が余熱されるため冷却速度が遅くなり、良好な再結晶化が行われる。この方法を用いれば、例えば、従来の固相結晶化に対して10分の1に初期化時間を短縮でき、生産性が大幅に短縮できるとともに、オーバーライト後の消去時における結晶性の変化を防止できる。

【0028】次に、本発明の光学的情報記録用媒体の好ましい光記録方法について説明する。本発明の媒体に以下の記録方法を併せ用いることで、記録層の再凝固時の冷却速度を正確に制御でき、マーク長記録に適した本発明記録層材料の特徴がより明らかとなる。図1は、本発明の記録方法の一例を示す図である。マーク長変調記録において取りうるマーク長を nT （ T は基準クロック周期、 n は2以上の整数である）として、長さ nT にマーク長変調された記録マークを形成する。記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワー P_e の記録光を照射する。長さ nT のマークを記録する際には、記録光を次式のように分割する。

【0029】

【数3】 $\eta_1 T, \alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_i T, \beta_i T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T, \eta_2 T$

【0030】（ただし、 m はパルス分割数で $m=n-k$ 、 k は $0 \leq k \leq 2$ なる整数とする。また、 $\sum_i (\alpha_i + \beta_i) + \eta_1 + \eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \geq 0$ なる実数、 η_2 は $\eta_2 \geq 0$ なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2.0$ とする。 α_i （ $1 \leq i \leq m$ ）は $\alpha_i > 0$ なる実数とし、 β_i （ $1 \leq i \leq m$ ）は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 $\alpha_i \leq \beta_i$ （ $2 \leq i \leq m-1$ ）とする。）すなわち、記録光を $m=n-k$ （ $0 \leq k \leq 2$ なる整数）個の記録パルスに分割し、個々の記録パルス幅を $\alpha_i T$ とし、個々の記録パルスに $\beta_i T$ （ただし、 $2 \leq i \leq m-1$ なる i において $\alpha_i \leq \beta_i$ である。）なる時間のオフパルス区間が付随する。

【0031】記録パルス区間 $\alpha_1 T \sim \alpha_m T$ では、記録層を熔融させ、非晶質マークを形成させるに足る $P_w > P_e$ なる記録パワー P_w の記録光を照射する。オフパルス区間 $\beta_1 T \sim \beta_m T$ ではバイアスパワー P_b の記録光を照射するが、 P_b は、 $1 \leq i \leq m-1$ の範囲では $0 < P_b \leq 1/2 P_e$ であり、 $i=m$ では $0 < P_b \leq P_e$ である。ただし、マーク長を検出した際に、正確な nT マークが得られるよう、上記記録パルス区間及びオフパルス区間の前後に $\eta_1 T$ 、 $\eta_2 T$ なる区間を設け、 Σ

$i (\alpha_i + \beta_i) + \eta_1 + \eta_2 = n$ となるよう調整できるものとする。なお、 η_1 は $\eta_1 \geq 0$ なる実数、 η_2 は $\eta_2 \geq 0$ なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2.0$ とする。 $\eta_1 T$ 、 $\eta_2 T$ なる区間では消去パワー P_e の記録光を照射する。

【0032】本発明の光学的情報記録用媒体は、記録パワー P_w と消去パワー P_e の2値のみで変調した記録光で記録するよりも、上記オフパルス区間を設け、バイアスパワー P_b を含めた3値で変調した記録光で記録することが望ましい。2値変調によるオーバーライト記録も可能ではあるが、3値変調方式を用いることで、パワーマージン、記録時線速マージンを広げることができる。特に、本発明記録層ではオフパルス時のバイアスパワー P_b を十分低くするのが好ましく、 $0 < P_b \leq 1/2 P_e$ とする。バイアスパワー P_b の大きさが記録層温度に及ぼす影響を図2により説明する。図2は、記録層温度の時間変化を説明する模式図である。 $\alpha_i = \beta_i = 0.5$ とした時に、 P_b を大きくし $P_b = P_e$ とした場合（a）と、 P_b を小さくし $P_b = 0$ （極端な場合）とした場合（b）の記録層の温度変化を模式的に示した。

【0033】3個に分割された分割パルスの、1番目のパルスが照射される位置を想定している。（a）では後続の記録パルスによる加熱の影響が前方に及ぶために、1番目の記録パルス照射後の冷却速度が遅く、かつオフパルス区間でも P_e が照射されるため、オフパルス区間での温度降下で到達する最低温度 T_L が融点近傍に留まっている。一方、（b）では、オフパルス区間の P_b がほとんど0のため、 T_L は融点から十分下がった点まで下がり、かつ、途中の冷却速度も大きい。非晶質マークは1番目のパルス照射時に溶解し、その後のオフパルス時の急冷によって形成される。前述のように、本発明相変化媒体における記録層は融点近傍でのみ大きな結晶化速度を示すと考えられる。従って、図2（a）に示す温度プロファイルをとることは、再結晶化を抑制し、良好な非晶質マークを得る上で重要なことである。逆に、冷却速度及び T_L を制御することで再結晶化をほぼ完全に抑制し、熔融領域とほぼ一致するクリアな輪郭を有する非晶質マークが得られるためマーク端において低ジッタが得られる。

【0034】一方、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬似2元系合金では、図2（a）、（b）いずれの温度プロファイルでも非晶質マーク形成プロセスに大差がない。なぜなら、広い温度範囲で速度は若干遅いものの再結晶化を示すからである。この場合、パルス分割方法によらずある程度の再結晶化が生じ、これが非晶質マーク周辺の粗大グレインとなってマーク端でのジッタを悪化させる傾向がある。この記録層組成では、オフパルスは必須ではなく、むしろ従来の2値変調によるオーバーライトが望ましい。

【0035】

【実施例】(実施例1)

1. 2mm厚のポリカーボネート基板上に $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 下部保護層(95nm)、 SbGeIn 記録層(17nm)、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 上部保護層(40nm)、 $\text{Al}_{95.5}\text{Ta}_{0.5}$ 反射層(200nm)をスパッタリング法により順次作成し、この上にさらに紫外線硬化樹脂からなる保護コートを行った。記録層は $\text{Sb}_{70}\text{Ge}_{30}$ ターゲットと $\text{Sb}_{50}\text{In}_{50}$ ターゲットを同時にスパッタリングすることにより得た。スパッタリング時は、Arガス圧0.4Paとし、 $\text{Sb}_{70}\text{Ge}_{30}$ ターゲットには200WのRF(高周波)電力を印加した。 $\text{Sb}_{50}\text{In}_{50}$ ターゲットには電流制御で約20WのDC(直流)電力を印加した。

【0036】得られた膜の組成は $\text{Sb}_{69}\text{Ge}_{21}\text{In}_{10}$ であった($x=0.767$)。保護層は $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ ターゲットをRFスパッタリングすることにより得た。反射層は、 $\text{Al}_{95.5}\text{Ta}_{0.5}$ ターゲットをDCスパッタリングすることにより得た。このディスクを回転させ、長軸約100 μm 、短軸約2 μm の楕円形に絞られた520mWのレーザー光を長軸方向がディスクの半径方向と約40度の角度をなすように照射し、40 μm /回転の送り速度でレーザービームを半径方向に移動させながら初期結晶化した。次に、波長780nm、NA0.55の光学系を用い以下の記録、測定をおこなった。

【0037】線速度が2.4m/sとなるようにディスクを回転させEFMランダム信号(3T~11T)を100回オーバーライト記録した。記録パルスは図1に示すものを用い、 $P_w=11\text{mW}$ 、 $P_e=5.5\text{mW}$ 、 $P_b=0.8\text{mW}$ 、 $k=1$ 、 $\eta_1=0.5$ 、 $\eta_2=0$ 、 $\alpha_1=1$ 、 $\alpha_2\sim\alpha_{10}=0.5$ 、 $\beta_1\sim\beta_{10}=0.5$ 、 $T=115.7\text{ns}$ とした。記録信号の3Tマーク間ジッタを測定したところ、16.1nsであった。なお、ジッタは線速度2.4m/sでは17.5ns以下であれば信号が不都合なく読み取れる。さて、前述のとおりInSb系の低反射率結晶相は、本実施例で用いた高反射率結晶相と非晶質相の間の相変化記録には悪影響を与えられ、低反射率相への相変化のし易さは、DCレーザー光の複数回照射したときの反射率変化により推定できるので、以下の実験を行った。本ディスクに線速度2.4m/sで6mWのDC光を10回照射したところ、反射率は16.0%から15.9%に変化した。変化率は非常に小さく、低反射率相へは相変化しにくいと推定できる。

【0038】(実施例2)記録層作製条件以外は実施例1と同様にディスクを作製した。記録層は $\text{Sb}_{68}\text{Ge}_{17}\text{In}_{15}$ ターゲットとGeターゲットを同時にスパッタリングすることにより得た。スパッタリング時は、Arガス圧0.4Paとし、 $\text{Sb}_{68}\text{Ge}_{17}\text{In}_{15}$ ターゲットには200WのRF電力を印可した。Geターゲットには

電流制御で約10WのDC電力を印可した。得られた膜の組成は $\text{Sb}_{66}\text{Ge}_{19}\text{In}_{15}$ であった($x=0.776$)。実施例1と同様の記録、測定をおこなった結果、3Tマーク間ジッタは線速度2.4m/sで14.3nsであった。なお、ジッタは線速度2.4m/sでは17.5ns以下であれば信号が不都合なく読み取れる。このディスクに線速度2.4m/sで6mWのDC光を10回照射したところ反射率は22.1%から21.3%に変化した。変化率は小さく、低反射率相へは相変化しにくいと推定できる。

【0039】(実施例3)記録層作製条件以外は実施例1と同様にディスクを作製した。記録層は $\text{Sb}_{68}\text{Ge}_{17}\text{In}_{15}$ ターゲットをスパッタリングすることにより得た。スパッタリング時は、Arガス圧0.4Paとし、 $\text{Sb}_{68}\text{Ge}_{17}\text{In}_{15}$ ターゲットには200WのRF電力を印可した。得られた膜の組成は $\text{Sb}_{70}\text{Ge}_{14}\text{In}_{16}$ であった($x=0.833$)。記録パルスストラテジ以外は実施例1と同様の記録、測定をおこなった。ただし記録層のSb量が多く結晶化速度が速いディスクのため、記録パルスを図1で $P_w=11\text{mW}$ 、 $P_e=5.5\text{mW}$ 、 $P_b=0.8\text{mW}$ 、 $k=1$ 、 $\eta_1=0.5$ 、 $\eta_2=0$ 、 $\alpha_1=0.65$ 、 $\alpha_2\sim\alpha_{10}=0.15$ 、 $\beta_1\sim\beta_{10}=0.85$ 、 $T=115.7\text{ns}$ と変更した。3Tマーク間ジッタは線速度2.4m/sで12.5nsであった。なお、ジッタは線速度2.4m/sでは17.5ns以下であれば信号が不都合なく読み取れる。

【0040】次に線速度を9.6m/sとし、記録パルスは図1で $P_w=13\text{mW}$ 、 $P_e=6.5\text{mW}$ 、 $P_b=0.8\text{mW}$ 、 $k=1$ 、 $\eta_1=0.5$ 、 $\eta_2=0$ 、 $\alpha_1=1$ 、 $\alpha_2\sim\alpha_{10}=0.5$ 、 $\beta_1\sim\beta_{10}=0.5$ 、 $T=28.9\text{ns}$ としてEFMランダム信号を100回オーバーライト記録した。線速度を2.4m/sとして3Tマーク間ジッタを測定したところ14.3nsであった。このように本ディスクは線速度2.4m/s~9.6m/sの幅広い線速度範囲で良好な記録特性が得られた。このディスクに線速度2.4m/sで6mWのDC光を10回照射したところ反射率は23.1%から22.5%に変化した。変化率は小さく、低反射率相へは相変化しにくいと推定できる。

【0041】(比較例1)記録層作製条件以外は実施例1と同様にディスクを作製した。記録層はSbターゲットとGeターゲットを同時にスパッタリングすることにより得た。スパッタリング時は、Arガス圧0.4Paとし、Sbターゲットには200WのRF電力を印可した。Geターゲットには電流制御で約20~90WのDC電力を印可した。得られた膜は5種類であり組成は $\text{Sb}_{93}\text{Ge}_7$ 、 $\text{Sb}_{88}\text{Ge}_{12}$ 、 $\text{Sb}_{84}\text{Ge}_{16}$ 、 $\text{Sb}_{75}\text{Ge}_{25}$ 、 $\text{Sb}_{66}\text{Ge}_{34}$ であった。実施例1~3と同様の記録、測定をおこなったが、何れのディスク、パルスストラテジ、線速度の組み合わせを用いても3Tマーク間ジ

ッタは線速度2.4 m/sで29 ns以上であり、ジッタに問題があった。

【0042】（比較例2）記録層作製条件以外は実施例1と同様にディスクを作製した。記録層は $\text{Sb}_{70}\text{Ge}_{30}$ ターゲットと $\text{Sb}_{50}\text{I}_{50}$ ターゲットを同時にスパッタリングすることにより得た。スパッタリング時は、 Ar ガス圧 0.4Pa とし、 $\text{Sb}_{70}\text{Ge}_{30}$ ターゲットには 200W のRF電力を印加した。 $\text{Sb}_{50}\text{I}_{50}$ ターゲットには電流制御で約 60W のDC電力を印加した。得られた膜の組成は $\text{Sb}_{61}\text{Ge}_{17}\text{I}_{22}$ であった（ $x=0.792$ ）。このディスクに線速度 2.4m/s で 6mW のDC光を10回照射したところ反射率は 17.9% から

16.4%に変化した。変化率が大きく、低反射率相へ相変化しやすいと推定された。

【0043】

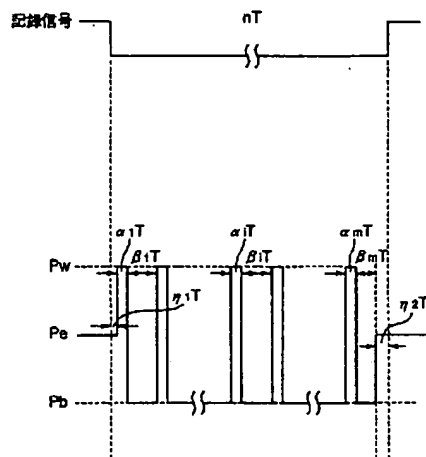
【発明の効果】以上のように、本発明の光学的情報記録用媒体は適切な範囲の結晶化速度を有し、記録信号のジッタが低く記録信号特性に優れたものである。さらに本発明の記録方法を併せ用いれば、ジッタが低く記録信号特性に優れたマーク長変調記録を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

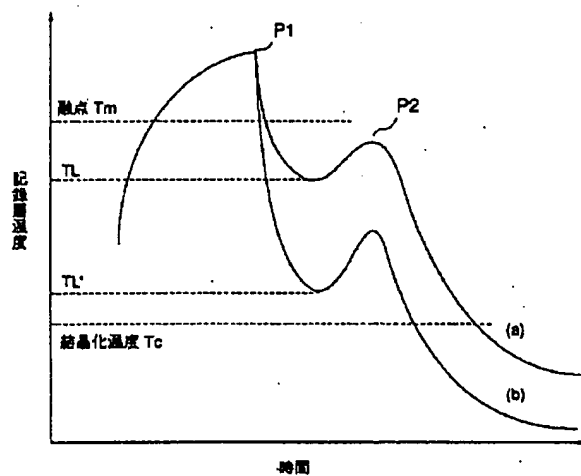
【図1】本発明の記録方法の一例を示す図

【図2】記録層温度の時間変化を説明する模式図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.